

B4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-289612
(43)Date of publication of application : 18.10.1994

(51)Int. Cl. G03F 7/038
C08G 8/08
C08G 85/00
G03F 7/004
G03F 7/039

(21)Application number : 05-097160 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 31.03.1993 (72)Inventor : YONEYAMA NOBUAKI
TANAKA KIMIAKI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive compsn. excellent in storage stability and having coating property by bringing a liquid photosensitive compsn. or a soln. of the resin component which constitutes the photosensitive compsn. into contact with an ion exchange resin and performing ion exchange treatment.

CONSTITUTION: A liquid photosensitive compsn. or a soln. of the resin component which constitutes the photosensitive compsn. is brought into contact with an ion exchange resin for ion exchange treatment. The object photosensitive compsn. includes compds. generally called as a resist. As for the ion exchange resin, two kinds of resins, an anion exchange resin and a cation exchange resin, are usually used, and in this method, a cation exchange resin is mainly used to remove metal ions. The ion exchange resin is classified as a macroporous type, gel type, etc., according to kinds of base bodies, and any type of resin can be used. Further, both of a nonwater-base or a water-base resin can be used. The cation exchange resin to be used is a H⁺ type as used in a conventional method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1999
[Date of sending the examiner's decision
of rejection]
[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3282284
[Date of registration] 01.03.2002
[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(2)

特開平6-289612

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液状の感光性組成物または感光性組成物を構成する樹脂成分の溶液を、イオン交換樹脂と接触させ、イオン交換処理してなることを特徴とする感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性組成物に関し、さらに詳しくは、高性能で、塗布性が良好であり、かつ、保存安定性に優れた感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、半導体素子の高集積化、高速化が進むにつれ、素子の微細化に対する要求が強まっている。この要求に対応するため、リソグラフィに用いるレジストは、従来の燐化ポリイソブレンービスアジド系ネガ型レジストから、ノボラック樹脂ーキノンジアジド系ポジ型レジストにかわりつつあり、さらに微細なパターン形成の要求に対しては、エキシマレーザー光を露光源とする化学増幅系レジストや電子線を露光源とする電子線レジストが用いられている。

【0003】 また、半導体素子の構造が複雑になるにつれて、段差のある基板上にパターンを形成することが必要になってきている。この場合、多層レジストシステムが用いられるが、このシステムでは、半導体基板上に、まず各種の樹脂が平坦化レジスト材として塗布され、この上に感光性を有するレジスト層が形成される。

【0004】 レジストに用いて半導体基板上にパターンを形成するには、半導体基板上に、レジスト溶液をスピナーなどにより塗布して、適当な膜厚を有するレジスト層を形成し、次いで、残存する溶媒をブリークにより除去する。多層レジストシステムにおいては、まず平坦化材（平坦化レジスト）を同様にして半導体基板上に形成した後、この上に、さらにレジスト層を上記と同様の方法で形成する。

【0005】 レジスト層が形成された基板は、各レジストの種類に応じて、光、X線などによるマスクパターン転写方式、あるいは電子、イオンなどのビーム照射による描画方式などにより露光され、所望のパターンを有する潜像が形成される。形成された潜像は、現像液により処理されて顕像となる。この顕像をマスクとして、シリコンなどの基板がエッチングされ、所望のパターンが基板上に転写される。

【0006】 基板のエッチングは、従来の燐化ポリイソブレンービスアジド系レジストでは、フッ酸水溶液などによるウェットエッチングが主であったが、最近では、プラズマ放電中で発生する活性種等を利用するドライエッチングが多用されるようになってきている。エッチングの後、基板上の不潔となったレジスト層や平坦化レジスト層は、剥離されるが、この工程も、従来の湿式法にかわりプラズマが利用されることが多くなっている。

2

【0007】 ところで、一般に、レジストは、ポリマー（樹脂成分）の他に、感光剤、溶剤抑制剤、増感剤、保存安定剤、可塑剤、架橋剤、光酸発生剤、染料、各種界面活性剤など様々な有機材料から選ばれる成分を含有しており、通常、溶剤に均一に溶解させた溶液状の感光性組成物として使用されている。

【0008】 前記したような、近年のフォトリソグラフィ技術の発展に対応して、レジストに対する要求性能は、ますます厳しいものとなっており、より高性能化が求められていると共に、塗布性や保存安定性に優れていること、基板に対する不純物の移行により半導体の電気特性を低下させないこと、などが求められている。

【0009】 例えば、レジストの高性能化の点では、露光マージンや焦点深度などに優れ、プロセス余裕度をもって微細で良好なパターン形状を形成できることが重要である。また、レジストには、塗布性に優れ、均一で平坦なレジスト膜を容易に形成できることが求められる。さらに、レジストの保存中に、感光剤等の析出のないことが求められる。

【0010】 また、半導体基板上にパターンを形成するプロセスは、最近では、従来のウェットプロセスから、溶媒を使用しないドライプロセスに移行しつつあるが、レジスト層や平坦化レジスト層のドライエッチング、プラズマによる剥離などの処理に際し、これらのレジスト中に不純物として含まれる微量の金属は、その大部分がそのまま基板上に残存するため、これらの基板を用いて形成された半導体の電気特性を大きく低下させることになる。したがって、半導体の電気特性を低下させないレジストが求められている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高性能で、塗布性が良好であり、かつ、保存安定性に優れた感光性組成物を提供することにある。発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、溶液状の感光性組成物またはその原料成分である樹脂の溶液について、イオン交換樹脂と接触・処理させることにより、露光マージンや焦点深度が向上し、塗布性が良好で、保存安定性にも優れた感光性組成物の得られることを見出した。また、この感光性組成物は、金属含有量が大幅に低減しているため、半導体の電気特性を低下させることがない。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 かくして、本発明によれば、溶液状の感光性組成物または感光性組成物を構成する樹脂成分の溶液を、イオン交換樹脂と接触させ、イオン交換処理してなることを特徴とする感光性組成物が提供される。

【0013】 以下、本発明について詳述する。

50 （感光性組成物） 本発明が対象とする感光性組成物は、

(3)

特開平6-289612

3.

一般にレジストと呼ばれているものを包含する。前記したとおり、レジストは、ポリマー（樹脂成分）の他に、感光剤、溶解抑制剤、増感剤、保存安定剤、可塑剤、架橋剤、光酸発生剤、染料、各種界面活性など様々な有機材料から選ばれる成分を含有しており、通常、溶剤に均一に溶解させた溶液状の感光性組成物として使用されている。レジストには、ポジ型フォトレジスト、ネガ型フォトレジスト、電子線レジスト、X線レジスト、多層レジスト等がある。

【0014】感光性組成物に用いるポリマー（樹脂）としては、例えば、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリイソプロピルケトン、ポリ（オレフィンスルホン）、環化ポリイソブレン、クロロメチル化ポリスチレン等のポリスチレン系ポリマー、ポリメチルイソプロピルケトン、ポリヘキサフルオロブチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチル- α -クロロアクリレート、ニトロセルローズ、ポリシラン、ポリグリシジルメタクリレート等を挙げることができる。

【0015】感光剤としては、例えば、キノンジアシドスルホン酸エステルを挙げることができる。キノンジアシドスルホン酸エステルは、一般に、-OH基を有する化合物とキノンジアシドスルホン酸化合物とのエステル化反応によって合成することができる。例えば、常法にしたがって、キノンジアシドスルホン酸化合物をクロルスルホン酸でスルホンクロライドとし、これと-OH基を有する化合物と縮合させる方法により得ることができる。

【0016】感光剤の具体例として、エステル部分が
1、2-ベンゾキノンジアシド-4-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノンジアシド-4-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノンジアシド-5-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノンジアシド-6-スルホン酸エステル、2、1-ナフトキノンジアシド-4-スルホン酸エステル、2、1-ナフトキノンジアシド-5-スルホン酸エステル、2、1-ナフトキノンジアシド-6-スルホン酸エステル、その他キノンジアシド誘導体のスルホン酸エステルなどである化合物が挙げられる。

【0017】感光剤を作成するために使用する-OH基を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ヒドロキノ、ピロガロール、フロログルシノール、フロログルシド、2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2、4、4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2、3、4、4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2、2'、4、4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2、2'、3、4、4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2、2'、3、4、5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2、3、3'、4、5'-ペンタ

4

ヒドロキシベンゾフェノン、2、3、3'、4、4'、5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2、3'、4、4'、5'、6-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2、2-ビス（2，4-ジヒドロキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（2，4-ジヒドロキシフェニル）、2，2-ビス（2，3，4-トリヒドロキシフェニル）プロパン、クレゾールノボラック樹脂、レゾルシン-アセトン樹脂、ピロガロール-アセトン樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、及びビニルフェノールの共重合体などが挙げられる。その他の成分としては、例えば、染料、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリエーション防止剤、可塑剤などが挙げられる。

【0018】（有機溶剤）感光性組成物は、通常、各成分を有機溶剤に均一に溶解させた溶液として製造され、使用されている。本発明では、この溶液状の感光性組成物をイオン交換処理する。あるいは、感光性組成物を構成する樹脂成分の溶液をイオン交換処理してもよい。樹脂溶液をイオン交換処理した場合には、処理後、感光剤、界面活性剤等のその他の成分と組み合わせる感光性組成物とする。

【0019】有機溶剤としては、通常、レジスト溶液を作成する際に使用されている各種有機溶剤を用いることができる。有機溶剤中に微量の金属が含有されていても、本発明の縮減方法を適用する際に除去される。有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類；n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸シクロペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸エチルなどのエステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；メチルメトキシプロピオネート、エチルメトキシプロピオネートなどのエーテルエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリ

(4)

特開平6-289612

5

ールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミドなどの極性溶媒などが挙げられる。これらは、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】（イオン交換樹脂による処理）イオン交換樹脂には、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の2種があるが、金属イオンを除去するためには、主として陽イオン交換樹脂を使用する。イオン交換樹脂は、基体の種類によってマクロポラス型、ゲル型などがあるが、いずれのタイプも使用することができる。また、非水系と水系のものがあるが、どちらでも使用することができる。使用する陽イオン交換樹脂は、常法によりH⁺型としておく。

【0021】溶液状の感光性組成物または樹脂溶液をイオン交換樹脂と接触させるには、流通式、回分式のどちらでもよい。流通式の場合、液空間速度（LHSV）は、特に限定されないが、望ましくは、1~100 hr⁻¹の範囲が望ましい。被処理物は、溶液状の感光性組成物（レジスト溶液）でも、あるいはレジストの主成分である樹脂の溶液等でもよい。樹脂溶液を被処理物とする場合には、イオン交換処理後の精製溶液にその他の必要成分を添加すればよい。

【0022】使用するイオン交換樹脂の量は、予め除去すべきイオン量から計算したイオン交換容量を満足する範囲のものであれば、いずれであってもよい。陽イオン交換樹脂を用いる場合、被処理物中の金属イオンの含有量がそれぞれ5ppb以下となる程度まで、イオン交換処理を行うことが、レジスト特性の向上のために好ましい。陽イオン交換樹脂での処理後には、後処理は、特に必要ないけれども、金属イオン以外に、ハロゲンイオン等の陰イオンを除去したい場合には、陰イオン交換樹脂で処理してもよい。

【0023】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0024】【実施例1】ノボラック樹脂30部をエチルセロソルブアセテート100部に溶解した樹脂溶液を、H⁺型に変換したポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂を充填した充填塔中に通した。この時の液空間速度（LHSV）は、10 hr⁻¹であった。充填塔を通す前後での金属含有量を表1に示す。なお、金属含有量は、メタルボード・フレームレス原子吸光分析法により測定し、分析した。

【0025】

【表1】

金属	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)
Na	700	5以下
Fe	520	5以下
K	80	5以下
Ca	70	5以下
Sn	10	5以下
Zn	50	5以下
Al	100	5以下
Mn	10	5以下
Mg	50	5以下
Cu	60	5以下
Ni	100	5以下
B	10以下	5以下

【0026】このようにして処理した樹脂溶液に、感光剤、界面活性剤などを添加して感光性組成物とした。得られた感光性組成物と、樹脂溶液を前記のように処理しないで得た感光性組成物について、特性を比較したところ、後者に比べ、前者の方が、露光マージンや焦点深度などの点で高性能となり、塗布性も良好で、かつ、室温で少なくとも1年間は感光剤の析出がなく、保存安定性に優れていた。

【0027】【実施例2】ノボラック樹脂30部を乳酸エチル100部に溶解した樹脂溶液を、H⁺型に変換したポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂を充填した充填塔を通した。この時の液空間速度（LHSV）は、10 hr⁻¹であった。充填塔を通す前後での金属含有量を表2に示す。

【0028】

【表2】

金属	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)
Na	1100	5以下
Fe	850	5以下
K	1200	5以下
Ca	80	5以下
Sn	10	5以下
Zn	60	5以下
Al	70	5以下
Mn	10	5以下
Mg	60	5以下
Cu	50	5以下
Ni	100	5以下
B	10	5以下

50 【0029】このようにして処理した樹脂溶液に、感光

(5)

特開平6-289612

7

剤、界面活性剤などを添加して感光性組成物とした。得られた感光性組成物と、樹脂溶液を前記のように処理しないで得た感光性組成物について、特性を比較したところ、後者に比べ、前者の方が、露光マージンや焦点深度などの点で高性能となり、塗布性も良好で、かつ、室温で少なくとも1年間は感光剤の析出がなく、保存安定性に優れていた。

【0030】【実施例3】ポリビニルフェノール樹脂20部をエチルセロソルブアセテート100部に溶解した樹脂溶液を、H⁺型に変換したポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂を充填した充填塔を通した。この時の液空間速度(LHSV)は、10hr⁻¹であった。充填塔を通す前後での金属含有量を表3に示す。

【0031】

【表3】

金属	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)
Na	150	5以下
Fe	100	5以下
K	50	5以下
Ca	10	5以下
Sn	10	5以下
Zn	10	5以下
Al	50	5以下
Mn	10	5以下
Mg	10	5以下
Cu	10	5以下
Ni	10	5以下
B	10	5以下

【0032】このようにして処理した樹脂溶液に、感光剤、界面活性剤などを添加して感光性組成物とした。得られた感光性組成物と、樹脂溶液を前記のように処理しないで得た感光性組成物について、特性を比較したところ、後者に比べ、前者の方が、露光マージンや焦点深度などの点で高性能となり、塗布性も良好で、かつ、室温で少なくとも1年間は感光剤の析出がなく、保存安定性に優れていた。

【0033】【実施例4】実施例3のエチルセロソルブアセテート100部を乳酸エチル100部に代えたこと以外は、実施例3と同様に実験を行った。充填塔を通す前後での金属含有量を表4に示す。

【0034】

【表4】

8

金属	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)
Na	170	5以下
Fe	90	5以下
K	40	5以下
Ca	10	5以下
Sn	10	5以下
Zn	10	5以下
Al	50	5以下
Mn	10	5以下
Mg	10	5以下
Cu	10	5以下
Ni	10	5以下
B	10	5以下

【0035】【実施例5】g線用ポジ型レジストを、H⁺型に変換したポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂を充填した充填塔を通し処理した。この時の液空間速度(LHSV)は、15hr⁻¹であった。充填塔を通す前後での金属含有量を表5に示す。

【0036】

【表5】

金属	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)
Na	650	5以下
Fe	500	5以下
K	60	5以下
Ca	60	5以下
Sn	10	5以下
Zn	10	5以下
Al	30	5以下
Mn	10	5以下
Mg	10	5以下
Cu	30	5以下
Ni	30	5以下
B	5以下	5以下

【0037】このようにして処理したg線用ポジ型レジストは、未処理のg線用ポジ型レジストに比較して、露光マージンや焦点深度などの特性が優れ、塗布性が良好であり、かつ、室温で少なくとも1年間は感光剤の析出がなく、保存安定性に優れていた。

【0038】【実施例6】i線用ポジ型レジストを、H⁺型に変換したポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂を充填した充填塔を通し処理した。この時の液空間速度(LHSV)は、10hr⁻¹であった。充填塔を通す前後での金属含有量を表6に示す。

【0039】

9

【表6】

金属	処理前 (ppb)	処理後 (ppb)
Na	700	5以下
Fe	400	5以下
K	50	5以下
Ca	60	5以下
Sn	10	5以下
Zn	10	5以下
Al	70	5以下
Mn	10	5以下
Mg	10	5以下
Cu	50	5以下
Ni	50	5以下
B	5以下	5以下

(6)

特開平6-289612

19

【0040】このようにして処理したi線用ポジ型レジストは、未処理のi線用ポジ型レジストに比較して、露光マージンや焦点深度などの特性が優れ、塗布性が良好であり、かつ、室温で少なくとも1年間は感光剤の析出がなく、保存安定性に優れていた。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、露光マージンや焦点深度などの点で高性能で、塗布性が良好あり、かつ、保存安定性に優れた感光性組成物が提供される。また、本発明の感光性組成物は、金属含有量が大幅に低減しているため、半導体の電気特性を低下させることがない。